

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-119637

(43)Date of publication of application : 06.06.1986

(51)Int.Cl. C22C 9/01
C22C 9/05
C22F 1/08
G01K 7/18
H01B 1/02

(21)Application number : 59-240924 (71)Applicant : RES INST ELECTRIC
MAGNETIC ALLOYS

(22)Date of filing : 15.11.1984 (72)Inventor : MASUMOTO RYO
NAKAMURA NAOJI

(54) TEMPERATURE SENSOR ELEMENT MATERIAL, ITS PRODUCTION AND TEMPERATURE SENSOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the inexpensive temp. sensor element material which is useful as the substitute material with platinum, by providing an alloy consisting of Mn, Al, and Cu in a specific atomic ratio.

CONSTITUTION: The alloy consisting of, by atomic ratio, 7~49% Mn, 17~39% Al, and the balance Cu with inevitable impurities is cast. The alloy is formed into an arbitrary shape, for example, foil or rod by various working methods and is further subjected to the regulation of resistance by perforation by etching, laser trimming, or other methods, which is heat-treated at $\leq 350^{\circ}\text{C}$ to form the alloy for a temp. sensor element. This alloy has $\geq 1,000\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ temp. coefficient of electric resistance and $\geq 25\mu\Omega\text{-cm}$ specific electric resistance and can be used as the substitute material with platinum.

⑫ 公開特許公報 (A) 昭61-119637

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月6日

C 22 C 9/01
C 22 F 9/05
G 01 K 1/08
H 01 B 7/18
H 01 B 1/02

6411-4K
6411-4K
6793-4K
7269-2F
A-8222-5E

審査請求 未請求 発明の数 5 (全8頁)

⑮ 発明の名称 温度センサ素子材およびその製造法ならびに温度センサ

⑯ 特 願 昭59-240924

⑰ 出 願 昭59(1984)11月15日

⑱ 発 明 者 増 本 量 仙台市上杉3丁目8番22号
⑲ 発 明 者 中 村 直 司 仙台市鶴ヶ谷4丁目26番11号
⑳ 出 願 人 財団法人 電気磁気材 仙台市八木山南二丁目1の1
料研究所
㉑ 代 理 人 弁理士 杉村 曉秀 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 温度センサ素子材およびその製造法ならびに温度センサ

2. 特許請求の範囲

1. 原子量比にて、マンガン7〜49%、アルミニウム17〜39%および残部銅と、少量の不純物からなり電気抵抗の温度係数が1000 ppm/°C 以上および比電気抵抗が25 $\mu\Omega\text{-cm}$ 以上を有することを特徴とする温度センサ素子用合金。
2. 原子量比にて、マンガン7〜49%、アルミニウム17〜39%および残部銅と、少量の不純物からなる合金を製造後、種々な加工法により任意の形状、例えば薄片または棒となし、さらにエッチング打ち抜きあるいはレーザートリミング等により抵抗調整を行つた後、350°C 以下の温度で加熱処理することを特徴とする温度センサ素子用合金の製造法。
3. 原子量比にて、マンガン7〜49%、アルミニウム17〜39%および残部銅と、少量

の不純物からなる合金を製造後、適当な粉碎装置を用いて非酸化性雰囲気中で微粉末とし、これに適当な結合体を混せて練り任意の形状に加圧成形した後、350°C 以下の温度で加熱乾燥することを特徴とする温度センサ素子用合金の製造法。

4. 原子量比にて、マンガン7〜49%、アルミニウム17〜39%および残部銅と、少量の不純物からなる合金を電気絶縁体表面に電着、蒸着、プレーティングあるいはスパッタリング等により被膜形成した後、任意の形状に打ち抜きあるいはトリミング加工を施し、さらに350°C 以下の温度で加熱乾燥することを特徴とする温度センサ素子用合金の製造法。
5. 原子量比にて、マンガン7〜49%、アルミニウム17〜39%および残部銅と、少量の不純物からなる合金を使用したことを特徴とする温度センサ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は電気抵抗の変化を利用する温度センサに関するものである。さらに本発明は、銅(Cu)、マンガン(Mn)およびアルミニウム(Al)の元素と少量の不純物を含む温度センサ素子用合金の製造法ならびにこの合金を利用した温度センサに関するもので、電気抵抗の温度係数TORが1000 ppm/°C以上および比電気抵抗 ρ が25 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以上を有する温度センサを提供するにある。

(従来の技術)

従来抵抗変化型温度センサ素子材としては白金(Pt)とサーミスタが主に実用されており、それぞれ第1表に示してあるように一長一短があつて、用途に合わせて使い分けてきた。

第1表

材 質	白 金	サーミスタ
温度範囲	-200~500°C	-50~350°C
抵抗値(TOR)	低(3000ppm/°C)	高 (~10000 ~6000ppm/°C)
抵抗値のばらつき	小(10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	大(<10 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
製造性の優劣	劣	非製造し難い
価 値	高	安

サーミスタは安価で品種も豊富であるが、特性上抵抗の直線性が悪く精密な温度計測には不向きである。一方白金は純金属であるが故に特性が非常に安定しており、信頼性が抜群によく、近年は高性能な温度センサとしてばかりでなく、一般の食品管理、生体の研究や調査あるいはバイオテクノロジーの分野における温度計測にも広く使用されるようになってきた。

(問題点を解決するための手段)

しかし白金は高価であるばかりでなく希少資源でもあるため、その使用には限界があつて何らかの対策を打ち出さなければならないのが実情である。

本発明は上記の諸事情に鑑みてなされたもので、その目的は白金の代替材料となる、TORおよび ρ が大きくしかも安価な温度センサ素子材を提供することにある。

温度センサに要求される条件としては、

- (1) 電気抵抗の温度依存性が適度に大きいこと
- (2) 検出対象物の温度領域および精度に一致する

- (3) 形状を小さくできること
- (4) 検出しやすい特性および量であること
- (5) 生産性が高いこと

などが掲げられる。すなわち高い電気抵抗の温度係数(TOR)、高い比電気抵抗(ρ)および抵抗-温度曲線において良好な直線性を有し、しかも安価であることが必須条件である。またこれらの他、精密な計測や各種機器の制御系等においては、互換性のあることも重要である。

(問題点を解決するための手段)

一般に純金属のTORは3000~6000 ppm/°Cであるが、合金の場合では通常純金属のTORより数倍小さくなり、稀に ρ のTORを有するものも存在する。

例えば銅マンガン系合金の場合、マンガン量の増加とともにTORが減少し逆に ρ が増加して、Mn 10%においてTORの極小値10 ppm/°CおよびMn 85%において最大値約190 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ にも達する(Trans.ASK,(1941)P.796)。

本発明者らは安価で豊富な銅とマンガんに注目

し、銅-マンガン二元合金の電気的特性におよぼす添加元素の影響について研究を行った結果、アルミニウム(Al)の添加はある限度まではTCRの変化にはほとんど影響がみられなかったが、特定の組成領域では急激なTCRの増加のあることを見出した。

すなわち本発明における温度センサ素子材はCu-Mn-Al系においてCu=25〜88原子%、Mn=7〜49原子%およびAl=17〜39原子%の基本組成からなり、TCRが1000ppm/℃以上および ρ が25μΩ-cm以上の特性を有することを特徴とする合金である。

実施例

本発明の温度センサ素子用合金の製造法は、原子量比にて、銅25〜88%、マンガン7〜49%およびアルミニウム17〜39%の適量を黒鉛ルツボに入れ非酸化性雰囲気中において適当な溶解炉を用いて溶解し、湯面全体にカーボンの粉末を覆い酸化を防止する。つぎに適当な形および大きさの銅製鋳型に注入して健全な鋳塊とし、これ

は本発明合金の特性を損うものではない。

なおまた本発明は上述した鋳造合金を電気絶縁体表面に電着、蒸着、ブレーティングあるいはスパッタリング等により被膜形成した後、任意の形状にエッチング打ち抜きあるいはトリミング加工を施し、さらに350℃以下の温度で加熱乾燥して造られた温度センサ素子の性能は本発明合金の特性を損うものではない。

(実施例)

つぎに本発明の実施例について述べる。

実施例 1

合金番号 CAM-3 (組成 Cu=50原子%、Mn=25原子%、Al=25原子%)の製造

原料としては純度99.90%の銅、純度99.85%のマンガンおよび純度99.99%のアルミニウムを用いた。原料を造るには全量20gの原料を半溶解アルミナ坩堝(SSA-H,T-2)に入れ、酸化を防ぐため溶融合金表面に高純度アルゴンガスを吹きつけながらタンマン炉によつて溶かし、よく攪拌して均質な溶融合金とした後、内径1.5mmの石

を種々な加工法により任意の形状、例えば薄片または棒とする。さらにエッチング打ち抜きあるいはレーザートリミング加工を施して抵抗調整を行い素子体を形成する。尚この素子体に350℃以下の温度で加熱処理を施すと特性が安定化する。

素子体そのものは感温体であるが、これにリード線を点溶接した後電気絶縁体で表面を酸化や汚れから保護し、耐衝撃性も付与し得る構造にして温度センサの成品となる。これらの製造工程により優れた成品が得られるが、必要ならば温度センサの安定性および信頼性の向上のために、使用最高温度400℃まで数回繰返し加熱するか、あるいは350℃以下の温度で1分以上保持冷却後使用することが望ましい。

また本発明は上述した鋳造合金を適当な粉碎装置、例えばボールミル等を用いて非酸化性雰囲気中で微粉末とし、これに適当な結合体を混せて硬付した後、任意の形状に成形してリード線を取り付ける。さらにこれを加圧および350℃以下の温度で加熱乾燥して造られた温度センサ素子の性能

英管に吸い上げて丸棒とした。つぎにこの丸棒から約105mmの長さで切りとつたものを電気抵抗測定用試料とした。測定結果は第1図(a)および(b)で、それぞれ熱処理なしの場合および800℃で加熱後炉中冷却した場合の電気抵抗-温度曲線である。

これら両曲線(a)および(b)はいずれもかなり複雑に変化する。すなわち第1図(a)の場合、電気抵抗の変化の様子は、1直線の増加(200℃以下)、2二次的増加(200〜350℃)、3プラトー(350〜550℃)、4極小(550〜700℃)および5飽和(700℃以上)の部分に分けられる。これらの部分で温度センサ素子材の要求条件すなわち直線性の条件に合致しているのは第1項の200℃以下であることがわかる。つぎに直線性の良好な200℃以下の温度について電気的特性の評価を行ったのが第2表である。

実施例 2

合金番号 OAM-17 (組成 Cu-55原子%, Mn-20原子%, Al-25原子%)の製造

原料は実施例1と同じ純度の銅、マンガンおよびアルミニウムを用いた。試料の製造法および実験法も実施例1と同様である。

電気抵抗の測定結果は第2図(a)および(b)で、それぞれ熱処理なしの場合および800℃で加熱後炉中冷却した場合である。

尚、試料の熱処理条件とそれに対応した特性は第3表に示すとおりで、実施例1と類似の傾向を示す。

第2表

	ρ_{30} ($\mu\Omega\text{-cm}$)	TCR (ppm/°C)	
		-200~0°C	0~200°C
熱処理なしの状態	25.0	6800	6320
200℃で48時間加熱 後炉中冷却	25.1	6300	6300
800℃で1時間加熱 後炉中冷却	29.6	1250	3390

第3表

	ρ_{30} ($\mu\Omega\text{-cm}$)	TCR (ppm/°C)	
		-200~0°C	0~200°C
熱処理なしの状態	30.0	3450	3470
200℃で48時間加熱 後炉中冷却	31.1	3450	3455
800℃で1時間加熱 後炉中冷却	20.0	1980	3390

第3図には実施例1および2と同様の実験を銅-マンガン-アルミニウム8元素系合金にわたって行い、0~200°CにおけるTCRの等値曲線を示してある。尚図中銅に富む合金(斜線で塗った領域)のTCR₁₅は参考文献("計測材料の進歩"コロナ社、日本計測学会材料研究部会編、1959, p.141)から引用したものである。図からも明らかなように、TCRが1000ppm/°C以上を示す組成範囲は点a (Cu: Mn: Al-68: 15: 17)、点b (Cu: Mn: Al-34: 49: 17)、点c (Cu: Mn: Al-25: 49: 26)、点d (Cu: Mn: Al-25: 36: 39)、点e (Cu: Mn: Al-54: 7: 39)および点f (Cu: Mn: Al-68: 7: 25)を結ぶ点線の内側であることがわかる。

第4図は第3図における点(a)および点(b)間のTCRをCu量に対して示したものである。図中 ρ_{30} は20°Cにおける比電気抵抗値である。第5は第3図における点(c)および点(d)間のTCRと ρ_{30} をMn量に対して示したものである。また第6図

は第3図における点(a)および点(b)間のTORと ρ_{20} を ΔL 量に対して示したものである。

つぎに本発明合金の組成および熱処理温度を限定した理由について述べる。

(銅：25～68原子%) この組成範囲内では各実施例、第3図および第4図からも明らかに、TORが1000ppm/°C以上および ρ が25 $\mu\Omega\text{-cm}$ 以上の特性を示すが、組成がこの範囲をはずれると上記の値より小さくなるため温度センサ素子用合金としては不適当となるからである。

(マンガン：7～49原子%) この組成範囲内では各実施例、第3図および第5図からも明らかに、TORが1000ppm/°C以上および ρ が25 $\mu\Omega\text{-cm}$ 以上の特性を示すが、組成がこの範囲をはずれると上記のいずれか一方の値が小さくなるため温度センサ素子用合金としては不適当となるからである。

(アルミニウム：17～39原子%) この組成範囲内では各実施例、第3図および第6図からも明らかに、TORが1000ppm/°C以上および ρ が

利点がある。その上本発明合金の原料は安価で豊富な銅、マンガンおよびアルミニウムが主であるため、高価な白金を使用した場合より安定な生産が可能となると共に用途を絞進しさえすれば、十分に白金の代替材料として使用できる。

要するに本発明合金は200°C以下の温度におけるTORが1000ppm/°C以上、 ρ が25 $\mu\Omega\text{-cm}$ 以上しかも電気抵抗-温度曲線において直線性に優れ、しかも極めて安価である等の特徴を有しており、従来実用されている白金の代替用材料となり得るため、温度センサばかりでなく温度制御用抵抗体や各種応用デバイスにおいても、本発明合金が有する優れた特性をより一層発揮することが可能である。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は熱処理をしない場合と800°Cで加熱処理した場合のそれぞれ合金番号CAM-3および合金番号CAM-17の電気抵抗-温度曲線図、

第3図は銅-マンガン-アルミニウム系合金

25 $\mu\Omega\text{-cm}$ 以上の特性を示すが、組成がこの範囲をはずれるとTORが急激に減少するため温度センサ素子用合金としては不適当となるからである。

(加熱処理温度：850°C以下) 350°C以下で加熱処理した場合、第1図および第2図からも明らかに、200°C以下のTORにはほとんど変化がないが、850°C以上で加熱処理すると電気抵抗-温度曲線の交点点を結んで電気抵抗が安定化して200°C以下のTORが小さくなり、しかも電気抵抗-温度曲線の直線性が悪化するため温度センサ用合金としては不適当となるからである。(発明の効果)

以上実施例1および2に述べたように本発明合金はいずれの場合も温度に対する電気抵抗の変化が大きい。特に実施例1の合金番号CAM-3のTORは6300ppm/°Cで白金のその60%も大きいので、温度センサの出力感度が高くなり高性能化が期待できる。尚また ρ が白金のそれより約2.5倍以上も大きいので、本発明合金を温度センサに使用した場合高い静電圧の印加にも十分耐え得る

金の0～200°Cにおける電気抵抗の平均の温度係数の特性図、

第4図は第3図における ΔL 25原子%の断面について示した電気抵抗の温度係数と20°Cにおける比電気抵抗の特性図、

第5図は第3図におけるCu50原子%の断面について示した電気抵抗の温度係数と20°Cにおける比電気抵抗の特性図および第6図は第3図におけるMn25原子%の断面について示した電気抵抗の温度係数と20°Cにおける比電気抵抗の特性図である。

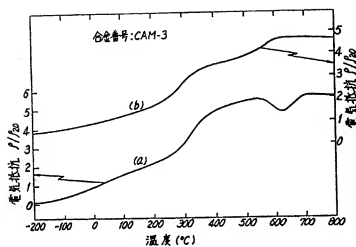
特許出願人 財団法人 電気磁気材料研究所

代理人弁理士 杉 村 純 秀

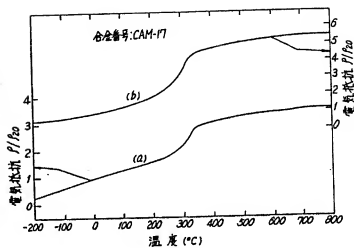
同 弁理士 杉 村 興 作



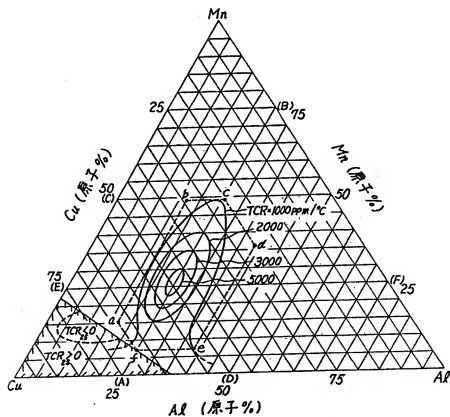
第 1 図



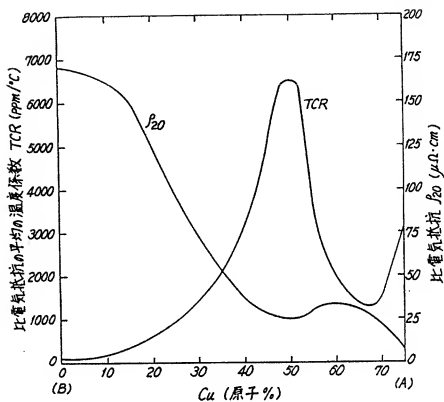
第 2 図



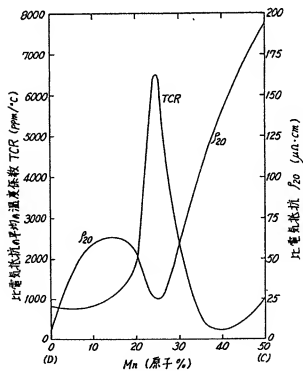
第 3 図



第 4 図



第 5 図



第 6 図

